

[Translation]

[1] The Claims of JP 2002-138135 A

[Claim 1] An oxidizer for producing electroconductive polymers, comprising a transient metal salt of at least one sulfonic acid selected from the group consisting of xylene sulfonic acid, ethyl benzene sulfonic acid and isopropyl benzene sulfonic acid.

[Claim 2] An oxidizer for producing electroconductive polymers according to Claim 1, wherein the sulfonic acid is m-xylene sulfonic acid.

[Claim 3] An oxidizer for producing electroconductive polymers according to Claim 1, wherein the transient metal salt is an iron (III) salt.

[Claim 4] An electroconductive polymer, wherein the matrix of a polymer obtained by the oxidative polymerization of a five-membered heterocyclic compound using an electroconductive oxidizer according to any of Claims 1~3 contains, as a dopant, at least one sulfonic acid selected from the group consisting of xylene sulfonic acid, ethyl benzene sulfonic acid and isopropyl benzene sulfonic acid, said sulfonic acid being a constituting component of the oxidizer for producing the electroconductive polymer.

[Claim 5] An electroconductive polymer according to Claim 4, wherein the five-membered heterocyclic compound as a starting material for producing the electroconductive polymer is at least a member selected from the group consisting of thiophene and derivatives thereof.

[Claim 6] An electroconductive polymer according to Claim 4 or 5, wherein a process for producing the electroconductive polymer is chemical oxidative polymerization.

[End]

117

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-138135

(P2002-138135A)

(43)公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

| | | | |
|--------------------------|-------|---------------|--------------------------|
| (51)Int.Cl. ¹ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト ¹ (参考) |
| C 0 8 G 61/12 | | C 0 8 G 61/12 | 4 J 0 3 2 |
| C 0 9 K 3/16 | 1 0 8 | C 0 9 K 3/16 | 1 0 8 B |
| H 0 1 B 1/12 | | H 0 1 B 1/12 | 1 0 8 E |

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L. (全7頁)

| | | | |
|----------|-----------------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願2000-334064(P2000-334064) | (71)出願人 | 000215300 ティカ株式会社 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号 |
| (22)出願日 | 平成12年11月1日 (2000.11.1) | (72)発明者 | 戸澤 正明 大阪市大正区船町1丁目3番47号 ティカ 株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 杉原 良介 大阪市大正区船町1丁目3番47号 ティカ 株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 100078064 弁理士 三輪 雄雄 |
| | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】導電性高分子製造用酸化剤および導電性高分子

(57)【要約】

【課題】導電性高分子を化学説化重合により製造するに際して酸化剤として有用性を有し、かつ電導度が高い導電性高分子を製造できる導電性高分子製造用酸化剤を提供する。

【解決手段】キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸およびイソプロピルベンゼンスルホン酸よりもなる群から選ばれる少なくとも1種のスルホン酸の遷移金属塩で導電性高分子製造用酸化剤を構成する。上記スルホン酸としてはm-キシレンスルホン酸が好ましく、遷移金属塩としては第二鉄塩が好ましい。導電性高分子は、上記酸化剤を用いて複素五員環化合物を酸化重合させ、得られる高分子のマトリックス中に上記酸化剤の構成成分であるキシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸およびイソプロピルベンゼンスルホン酸よりもなる群から選ばれる少なくとも一種のスルホン酸をドーパントとして含有させることによって製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸およびイソプロピルベンゼンスルホン酸よりも群から選ばれる少なくとも1種のスルホン酸の遷移金属塩からなる導電性高分子製造用酸化剤。

【請求項2】 スルホン酸が、m-キシレンスルホン酸である請求項1記載の導電性高分子製造用酸化剤。

【請求項3】 遷移金属塩が、第二鉄塩である請求項1記載の導電性高分子製造用酸化剤。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の導電性高分子製造用酸化剤を用いて複数五員環化合物を酰化重合させ、得られる高分子のマトリックス中に上記導電性高分子製造用酸化剤が構成成分であるキシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸およびイソプロピルベンゼンスルホン酸よりも群から選ばれる少なくとも一種のスルホン酸をドーバントとして含有させたことを特徴とする導電性高分子。

【請求項5】 導電性高分子を製造するための原料モノマーとしての複数五員環化合物が、チオフェンおよびそれらの誘導体による群から選ばれる少なくとも1種である請求項4記載の導電性高分子。

【請求項6】 導電性高分子を製造する方法が化学酸化重合法によるものである請求項4または5記載の導電性高分子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性高分子製造用酸化剤およびそれを用いて製造した導電性高分子に関する。

【0002】

【従来の技術】導電性高分子は、その高い導電性により、アルミニウムコンデンサやタングタルコンデンサなどの固体電解質として使用されている。

【0003】これらの用途における導電性高分子は、ビロール、アニリン、チオフェン、それらの誘導体などの複数五員環化合物を原料モノマーとして用いて化学酸化重合によって製造されている。

【0004】そして、化学酸化重合に用いられる酸化剤には、有機スルホン酸の遷移金属塩が使用されており、それら中でも、ベンゼン骨格やナフタレン骨格を有する芳香族スルホン酸の遷移金属塩が有用であると報告されている（例えば、特開平4-94108号公報、特開平11-297570号公報）。

【0005】しかしながら、ナフタレン骨格を有する芳香族スルホン酸遷移金属塩、例えば、ナフタレンスルホン酸第二鉄塩、ジイソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄塩、ブチルナフタレンスルホン酸第二鉄塩などは、それらを酸化剤として用いて化学酸化重合した場合、ナフタレン骨格に由来する分子サイズが大きいため、それらのナフタレンスルホン酸を製造される高分子のマトリ

ックス中にドーバントとして導入させることが難しく、そのため、初期重合段階では充分な導電性が得られないという問題があった。また、ナフタレン骨格に由来する分子サイズが大きいため、酸化剤として作用する第二鉄イオンの分子内に占める割合が少なく、モノマーに対する使用量が多くなって不経済でもあった。

【0006】また、工業的な見地から見た場合、ナフタレン骨格を有する材料のスルホン化は、過剰の硫酸や発煙硫酸などを使用する必要があり、その製造工程も複雑なので、結果的に製品中に不純物を多く含むことになる。例えば、ナフタレンスルホン酸の場合、未反応のナフタレン、過剰の硫酸、さらには副生成物のナフタレンジスルホン酸、ジナフタレンスルホンなどが混入していて、遷移金属塩を製造する際にもそれらの不純物がそのまま持ち込まれるため、導電性高分子の導電率を低下させるこも起り得る。

【0007】一方、ベンゼン骨格を有する長鎖の芳香族スルホン酸遷移金属塩、例えば、分岐型アルキルベンゼンスルホン酸第二鉄塩、直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸第二鉄塩なども、工業的には出発材料のアルキルベンゼンのアルキル鎖が混合アルキルであって一定していないため、導電性高分子の導電率がばらつく原因となる。

【0008】これに対して、例えば、ベンゼンスルホン酸第二鉄塩やトルエンスルホン酸第二鉄塩などの短鎖の芳香族スルホン酸遷移金属塩は、分子サイズが小さく、得られる高分子のマトリックス中にドーバントとして導入させやすく、初期重合段階では良好な導電率が得られるものの、その分子サイズが小さいために高分子マトリックス中から脱離しやすく、特に高温、高湿下で放置した場合には、導電率が著しく低下するという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決し、導電性高分子を化学酸化重合法により製造するに際して酸化剤として有用性を有し、かつ、その構成成分のスルホン酸が得られる高分子のマトリックス中にドーバントとして導入しやすく、しかも脱離しにくく導電性高分子製造用酸化剤を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸およびイソプロピルベンゼンスルホン酸よりも群から選ばれる少なくとも1種のスルホン酸の遷移金属塩で導電性高分子製造用酸化剤を構成することによって、上記課題を解決したものである。

【0011】すなわち、上記キシレンスルホン酸の遷移金属塩、エチルベンゼンスルホン酸の遷移金属塩、イソプロピルベンゼンスルホン酸の遷移金属塩は、それらの

遷移金属塩が導電性高分子の化学酸化重合（以下、「酸化重合」と略記する）による製造時に酸化作用を発揮してモノマーを重合させ、かつ、その酸成分のキシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、イソプロピルベンゼンスルホン酸が得られる高分子のマトリックス中にドーパントとして導入されて導電性を向上させ、しかも、高分子マトリックス中から脱離しにくいという優れた特性を有している。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において、導電性高分子製造用酸化剤として用いるキシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸およびイソプロピルベンゼンスルホン酸よりも群から選ばれる少なくとも1種のスルホン酸の遷移金属塩を構成する遷移金属としては、例えば、鉄（III）、銅（II）、クロム（V）、セリウム（IV）、マンガン（VII）、ルテニウム（II-I）、亜鉛（I）などが好適に用いられるが、特に3価の鉄（第二鉄）が好ましい。そして、本発明の導電性高分子製造用酸化剤としては、キシレンスルホン酸の遷移金属塩、エチルベンゼンスルホン酸の遷移金属塩およびイソプロピルベンゼンスルホン酸の遷移金属塩のいずれもそれぞれ単独で用いることができるし、また、それらの2種以上を併用することもできるが、特にキシレンスルホン酸の遷移金属塩が好ましく、の中でも、m-キシレンスルホン酸の第二鉄塩が最も優れた初期導電性および高温高湿下での安定した導電性を示すことから好ましい。

【0013】本発明において導電性高分子製造用酸化剤を構成するキシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸およびイソプロピルベンゼンスルホン酸よりも群から選ばれる少なくとも1種のスルホン酸（以下、これを総称して「短鎖芳香族スルホン酸」と表現する場合がある）の遷移金属塩の製造方法について、鉄塩を例に挙げて説明すると、まず、塩化第一鉄、硫酸第二鉄、醋酸第二鉄などの3価の鉄化合物を、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属で処理して水酸化第二鉄を調製した後、遠心分離、限外済過、フィルター済過などにより水溶性の不純物を取り除き、その不純物を取り除かれた水酸化第二鉄を3倍モル濃度の短鎖芳香族スルホン酸と溶液中で反応させることにより、導電性高分子製造用酸化剤として用い得る短鎖芳香族スルホン酸の遷移金属塩を製造することができる。

【0014】本発明は、また、上記キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸およびイソプロピルベンゼンスルホン酸よりも群から選ばれる少なくとも1種のスルホン酸の遷移金属塩からなる導電性高分子製造用酸化剤を用いて原料モノマーとしての複素五員環化合物を酸化重合させ、得られる高分子のマトリックス中に上記導電性高分子製造用酸化剤の構成成分であるキシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸およびイソプロ

ピルベンゼンスルホン酸よりも群から選ばれる少なくとも1種のスルホン酸をドーパントとして含有させた導電性高分子をも対象としている。

【0015】上記導電性高分子を製造するにあたっての原料モノマーとしての複素五員環化合物としては、例えば、チオフェン、ピロール、アニリンおよびそれらの誘導体よりも群から選ばれる少なくとも1種が好適に用いられるが、特に好ましいのは、チオフェンおよびその誘導体であって、の中でも、3、4-エチレンジオキシオフランが好ましい。

【0016】上記導電性高分子の製造方法について概略を説明すると、まず、短鎖芳香族スルホン酸遷移金属塩と、原料モノマーとしての複素五員環化合物を、それぞれあらかじめ有機溶媒で特定濃度となるよう溶解しておき、それらの溶液同士を混合して一定時間反応させた後、洗浄、乾燥して導電性高分子を製造することができる。上記導電性高分子の製造にあたって溶剤として用いる有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-ブロバノール、n-ブタノールなどを用いることができ、洗浄の際にも上記溶媒のいずれかを用いればよい。

【0017】上記のようにして製造された導電性高分子は、そのマトリックス中に導入されたドーパントにより導電度が高く、また、耐熱性が優れており、従って、コンデンサー、バッテリー、帯電防止シート、耐腐食用塗料などの用途において有用である。

【0018】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は実施例に示すもののみに限定されることはない。

【0019】実施例1～5および比較例1～4

室温下、100mLの蒸留水にFe₂₊(SO₄)₃·8H₂Oを11g(0.02mol)溶解した溶液中に、この溶液を激しく搅拌しながら、5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液をゆっくりと添加してpH7に調整した後、遠心分離により上澄みを取り除いて水酸化第二鉄の沈殿物を得た。余分の水溶性塩を取り除くため、400mLの蒸留水上に上記沈殿物を分散させた後、遠心分離で上澄みを取り除く操作を2回繰り返した。得られた沈殿物を50gのノルマルブタノールに分散させた。

【0020】別途、表1に示す各スルホン酸をあらかじめ50gのノルマルブタノールにそれぞれ溶解しておき、その溶液中に上記沈殿物の分散液を添加した。室温下、12時間かき混ぜて反応させた後、蒸留して濃度40重量%のスルホン酸第二鉄塩のノルマルブタノール溶液を得た。

【0021】このようにして得られたスルホン酸第二鉄塩からなる導電性高分子製造用酸化剤の実施例番号および比較例番号と、使用したスルホン酸の種類および量との関係を、次の表1に示す。

【0022】

【表1】

| | 使用したスルホン酸 | |
|------|------------------|--------|
| | 種類 | 量 |
| 実施例1 | m-キシレンスルホン酸 | 22.4 g |
| 実施例2 | o-キシレンスルホン酸 | 22.4 g |
| 実施例3 | p-キシレンスルホン酸 | 22.4 g |
| 実施例4 | エチルベンゼンスルホン酸 | 22.4 g |
| 実施例5 | イソプロピルベンゼンスルホン酸 | 24.0 g |
| 比較例1 | p-トルエンスルホン酸 | 20.6 g |
| 比較例2 | 直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸 | 39.2 g |
| 比較例3 | 分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸 | 39.2 g |
| 比較例4 | ブチルナフタレンスルホン酸 | 31.7 g |

【0023】試験例1

前記実施例1～5および比較例1～4で得たそれぞれのスルホン酸第二鉄塩を酸化剤とし、それらのそれぞれと、3,4-エチレンジオキシチオフェンとを、あらかじめそれぞれノルマルブタノール濃度0.5 mol/lになるようにしてノルマルブタノール溶液を調製した。室温下、内容積5mlの密栓付きバイアル瓶中で、上記2種のノルマルブタノール溶液をそれぞれ2.50μl 1ずつ混合し、充分にかき混ぜて、各スルホン酸第二鉄塩を酸化剤として、それぞれ3,4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を開始させ、それらをそれぞれ直ちに3cm×5cmのセラミックプレート上に1.5μl滴下し、温度30%、温度20°Cで60分放置して酸化

重合を行なせた後、エタノール中に上記プレートを入れて洗浄し、50°Cで30分間乾燥した。乾燥後、得られたボリ3,4-エチレンジオキシチオフェンシートの電導度を4探針方式の電導度測定器（三菱化学社製MC-P-T600（商品名））で測定した。その結果を表2に使用した酸化剤の実施例番号および比較例番号と共に示す。なお、実施例の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料（ボリ3,4-エチレンジオキシチオフェン）はA系統で示し、比較例の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料（ボリ3,4-エチレンジオキシチオフェン）はB系統で示す。

【0024】

【表2】

| 試料記号 | 酸化剤 | 電導度 (S/cm) |
|------|------|------------|
| A-1 | 実施例1 | 8.8 |
| A-2 | 実施例2 | 7.5 |
| A-3 | 実施例3 | 7.7 |
| A-4 | 実施例4 | 5.1 |
| A-5 | 実施例5 | 4.9 |
| B-1 | 比較例1 | 2.1 |
| B-2 | 比較例2 | 9.3 |
| B-3 | 比較例3 | 9.6 |
| B-4 | 比較例4 | 4.7 |

【0025】表2に示すように、実施例1～5の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-1～A-5のボリ3,4-エチレンジオキシチオフェンは、比較例1～4の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-1～B-4のボリ3,4-エチレンジオキシチオフェンより、電導度が高く、高等電

性であることを示していた。すなわち、m-キシレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例1の酸化剤、o-キシレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例2の酸化剤、p-キシレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例3の酸化剤、エチルベンゼンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例4の酸化剤、イソプロピルベンゼンスルホン酸第二鉄塩

からなる実施例5の酸化剤などを用いて、3, 4-エチレンジオキシチオフェンを酸化重合させて得られた試料記号A-1～A-5のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンは、p-トルエンスルホン酸第二鉄塩からなる比較例1の酸化剤、直鎖型ドデシルペニゼンスルホン酸第二鉄塩からなる比較例2の酸化剤、分岐型ドデシルペニゼンスルホン酸第二鉄塩からなる比較例3の酸化剤、ブチルナフタレンスルホン酸第二鉄塩からなる比較例4の酸化剤などを用いて、3, 4-エチレンジオキシチオフェンを酸化重合させて得られた試料記号B-1～B-4のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンより、高い電導度を有していた。

| 試料記号 | 酸化剤 | 電導度 (S/cm) |
|------|------|------------|
| A-6 | 実施例1 | 91 |
| A-7 | 実施例2 | 76 |
| A-8 | 実施例3 | 78 |
| A-9 | 実施例4 | 53 |
| A-10 | 実施例5 | 51 |
| B-5 | 比較例1 | 20 |

【0028】表3に示すように、実施例1～5の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-6～A-10のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンは、比較例1の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-5のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンより、電導度が高かった。すなわち、m-キシリレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例1の酸化剤、o-キシリレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例2の酸化剤、p-キシリレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例3の酸化剤、エチルベンゼンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例4の酸化剤、イソプロピルベンゼンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例5の酸化剤などを用いて、3, 4-エチレンジオキシチオフェンを酸化重合させた場合は、放置時間(酸化重合反応時間)を長くした場合においても、p-トルエンスルホン酸第二鉄塩からなる比較例1の酸化剤を用いて3, 4-エチレンジオキシチ

【0026】試験例2

前記実施例1～5および比較例1で得たスルホン酸第二鉄からなる酸化剤を用いて、それぞれ実施例1と同様に3, 4-エチレンジオキシチオフェンを酸化重合させた。ただし、湿度30%、温度20°Cの条件下で放置時間(酸化重合反応時間)を実施例1の60分間から24時間に延長した。そして、得られたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンシートの電導度を実施例1と同様に測定した。その結果を表3に使用した酸化剤の実施例番号および比較例番号と共に示す。

【0027】

【表3】

オフェンを酸化重合させた場合より、導電性の高い導電性高分子が得られることが明らかであった。

【0029】試験例3

前記実施例1～5および比較例1で得たスルホン酸第二鉄塩からなる酸化剤を用いて、それぞれ実施例1と同様に3, 4-エチレンジオキシチオフェンを酸化重合させた。ただし、放置条件(酸化重合反応条件)を、湿度は30%と一定に保ったものの、実施例1の湿度20°C、60分間放置から、湿度50°Cの乾燥機中での30分間放置に変えた。得られたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンシートの電導度を実施例1と同様に測定した。その結果を表4に使用した酸化剤の実施例番号および比較例番号と共に示す。

【0030】

【表4】

| 試料記号 | 酸化剤 | 電導度 (S/cm) |
|-------|------|------------|
| A-1 1 | 実施例1 | 8 8 |
| A-1 2 | 実施例2 | 7 0 |
| A-1 3 | 実施例3 | 7 0 |
| A-1 4 | 実施例4 | 5 3 |
| A-1 5 | 実施例5 | 4 8 |
| B-6 | 比較例1 | 1 8 |

【0031】表4に示すように、実施例1～5の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-1 1～A-1 5のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンは、比較例1の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-6のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンより、電導度が高かった。すなわち、m-キシレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例1の酸化剤、o-キシレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例2の酸化剤、p-キシレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例3の酸化剤、エチルベンゼンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例4の酸化剤、イソプロピルベンゼンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例5の酸化剤などを用いて、3, 4-エチレンジオキシチオフェンを酸化重合させた場合は、放置温度を高く（すなわち、酸化重合反応時の温度を高く）した場合においても、p-トルエンス

ルホン酸第二鉄塩からなる比較例1の酸化剤を用いて3, 4-エチレンジオキシチオフェンを酸化重合させた場合より、導電性の高い導電性高分子が得られることが明らかであった。

【0032】試験例4

試験例4で得た試料記号A-1～A-5および試料記号B-1～B-4のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンのシートについて、電導度を測定した後、該シートを130°Cの高溫槽中に放置し、経時的にシートを取り出して電導度を測定した。その時のそれぞれのシートの電導度の低下率を表5に示す。なお、電導度の低下率は、初期電導度値（試験例1で測定した電導度値）から経時後の電導度値を引いた差を初期電導度値で割り、パーセント（%）表示したものである。これを式で示すと、次の通りである。

$$\text{電導度の低下率（%）} = \frac{\text{初期電導度値} - \text{経時後の電導度値}}{\text{初期電導度値}} \times 100$$

初期電導度値
[表5]

【0033】

| 試料記号 | 酸化剤 | 電導度の低下率（%） | |
|------|------|------------|---------|
| | | 24時間経過後 | 48時間経過後 |
| A-1 | 実施例1 | 1 0 | 2 9 |
| A-2 | 実施例2 | 1 5 | 2 6 |
| A-3 | 実施例3 | 1 4 | 3 5 |
| A-4 | 実施例4 | 1 2 | 3 5 |
| A-5 | 実施例5 | 1 5 | 3 7 |
| B-1 | 比較例1 | 3 2 | 6 0 |
| B-2 | 比較例2 | 3 0 | 4 5 |
| B-3 | 比較例3 | 2 8 | 4 4 |
| B-4 | 比較例4 | 2 8 | 4 2 |

【0034】表5に示すように、実施例1～5に基づく試料記号A-1～A-5のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンは、比較例1～4に基づく試料記号B-1～B-4のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンよ

り、時間経過に伴う電導度の低下が少なかった。すなわち、m-キシレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例1の酸化剤、o-キシレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例2の酸化剤、p-キシレンスルホン酸第二鉄塩から

なる実施例3の酸化剤、エチルベンゼンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例4の酸化剤、イソプロピルベンゼンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例5の酸化剤などを用いて、3、4-エチレンジオキシチオフェンを酸化重合させた場合は、p-トルエンスルホン酸第二鉄塩からなる比較例1の酸化剤、直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄塩からなる比較例2の酸化剤、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄塩からなる比較例3の酸化剤、ブチルナフタレンスルホン酸第二鉄塩からなる比較例4の酸化剤などを用いて、3、4-エチレンジオキシチオフェンを得ることができた。特にm-キシレンスルホン酸第二鉄塩からなる実施例1の酸化剤を用いて、3、4-エチレンジオキシ

チオフェンを酸化重合させて得られた試料記号A-1のボリ3、4-エチレンジオキシチオフェンは、130°Cという高温下で長時間放置した場合でも、電導度の低下率が少なく、m-キシレンスルホン酸第二鉄塩が導電性高分子製造用酸化剤として優れていることが明らかであった。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、導電性高分子を酸化重合により製造するに際して酸化剤として有用性を有し、かつ電導度が高く、かつ高温下でも電導度の低下が少ない耐熱性が優れた導電性高分子を製造できる導電性高分子製造用酸化剤を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 高杉 大作
大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ
株式会社内

Fターム(参考) 4J032 BA01 BA03 BA13 BC03 CG01
CG06